

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226234

(P2000-226234A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグコード (参考)
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z
B 3 2 B 3/30		B 3 2 B 3/30	
9/00		9/00	A
C 0 4 B 41/89		C 0 4 B 41/89	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-95014

(22) 出願日 平成11年4月1日 (1999.4.1)

(31) 優先権主張番号 特願平10-343688

(32) 優先日 平成10年12月3日 (1998.12.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 藤本 英史

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有 (外1名)

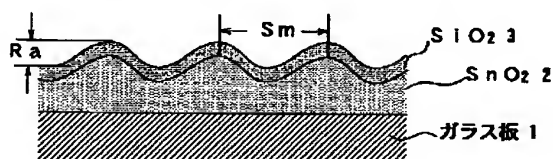
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性部材

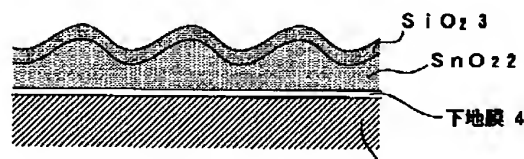
(57) 【要約】

【課題】 洗浄後の親水性の回復が極めて短時間のうちになされ、しかも回復した親水性の持続効果が高い親水性部材を提供する。

【解決手段】 基材としてのガラス板1の表面に酸化錫 (SnO_2) 膜2を形成し、この酸化錫膜 (SnO_2) 2の表面にオーバーコート層として酸化珪素 (SiO_2) 膜3を形成している。ガラス板1としては SiO_2 を主成分としたソーダガラスとし、酸化錫膜 (SnO_2) 2は例えばCVD法にて形成され、その厚みは10~800nmで、表面の表面平均粗さ (R_a) は0.5~25nmになっている。また、酸化珪素 (SiO_2) 膜3はスパッタリングにて形成され、その厚みは0.1~100nmとされている。そして、酸化珪素 (SiO_2) 膜3は前記酸化錫膜 (SnO_2) 2の上に形成されるので、酸化錫膜 (SnO_2) 2の凹凸がそのまま転写され、酸化珪素 (SiO_2) 膜3の表面の表面平均粗さ (R_a) も0.5~25nmになっている。



(a)



(b)

ガラス板1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して酸化錫層が形成され、この酸化錫層の表面にオーバーコート層が形成された親水性部材であって、前記オーバーコート層は酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化チタンから選択される少なくとも1種からなり、且つ最表面の表面平均粗さ(Ra)が0.5~25nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項2】 請求項1に記載の親水性部材において、前記酸化錫はルチル型の結晶構造を有することを特徴とする親水性部材。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の親水性部材において、前記酸化錫の表面平均粗さ(Ra)を0.5~25nmとすることで、最表面の表面平均粗さ(Ra)を0.5~25nmとしたことを特徴とする親水性部材。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の親水性部材において、最表面の凹凸の平均間隔(Sm)が4~300nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の親水性部材において、前記酸化錫層の厚さが10~800nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の親水性部材において、前記オーバーコート層の厚さが0.1~100nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の親水性部材において、前記アルカリ遮断用の下地膜の屈折率が、基材の屈折率と酸化錫の屈折率との中間値であることを特徴とする親水性部材。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の親水性部材において、前記下地膜が酸化錫と酸化珪素の積層体であることを特徴とする親水性部材。

【請求項9】 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の親水性部材において、前記基材は酸化珪素を主成分とするガラス、タイル、セラミックスまたは金属板であることを特徴とする親水性部材。

【請求項10】 請求項1乃至請求項9のいずれかに記載の親水性部材において、この親水性部材は基材裏面、基材と酸化錫層の間または下地膜と酸化錫層の間に金属薄膜を形成したミラーであることを特徴とする親水性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は親水性のうち特に親水回復性に優れた親水性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラス等の基材表面を親水性にして防曇

性を持たせる先行技術として、特開平9-278431号公報、特開平9-295363号公報、特開平10-36144号公報、特開平10-231146号公報が知られている。特開平9-278431号公報には、基板表面にリン酸またはその塩と溶解性のアルミニウム化合物と水溶性珪酸塩と界面活性剤と溶媒からなる表面処理剤を塗布するとともに、その親水膜の表面平均粗さを0.5~500nmとすることが開示されている。特開平9-295363号公報には、基材の表面に酸化チタン膜や酸化錫膜を形成するとともに、酸化チタン膜や酸化錫膜の表面平均粗さを1μm以上としたことが開示されている。特開平10-36144号公報には、ガラス基板の表面に酸化チタン(TiO₂)等の光触媒膜を形成し、この光触媒膜の表面に酸化珪素(SiO₂)等の多孔質無機酸化膜を形成することが開示されている。特開平10-231146号公報には、ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜および光触媒膜を形成するとともに、光触媒膜の表面平均粗さを1.5~80nmにすることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記特開平9-278431号公報記載の技術においては、親水性膜の化学的耐久性および耐摩耗性が低く実用的でない。また、前記特開平9-295363号公報記載の技術においては、親水性膜の表面粗さ(Ra)が1μm以上、好ましくは4μm以上であり透明性が低い(ヘイズが高い)ため、ガラス板等の透明基材表面には適用できない。また、前記特開平10-36144号公報記載の技術においては、親水性膜が多孔質体であるため耐摩耗性が低く、油脂等の汚れが孔に入り込むと親水性の機能が消失してしまい、これを回復させることは難しい。さらに、前記特開平10-231146号公報記載の技術においては、親水性膜が複数層から形成されるため、製造するのに手間を要する。また、上述した何れの先行技術も基材の表面に親水性膜を形成するとともに、その表面を微細な粗面とすることで親水性を更に向上するものであるが、基材の表面が汚れた場合、洗剤で表面を洗浄すると、その後の親水性の回復が遅い欠点がある。例えば、自動車の窓ガラスや洗面台に備え付けたミラー等は表面が汚れやすいので、頻繁に洗剤で洗浄を行う。しかしながら、洗浄後の親水性の回復が遅れると、表面に微細な水滴が付着しやすく防曇効果が薄れてしまう。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため本発明に係る親水性部材は、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して酸化錫層を形成し、この酸化錫層の表面にオーバーコート層を形成した構成とし、前記オーバーコート層は酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化チタンから選択される少なくとも1種とし、且つ最表面の表面平

均粗さ (Ra) を 0.5~25nm とした。表面平均粗さ (Ra) の好ましい範囲は 0.5~25nm、更に好ましくは 5~15nm である。この範囲で親水性能の長期安定性がさらに良好である。

【0005】基材の表面に酸化錫層 (SnO₂) のみを形成し、この酸化錫層 (SnO₂) の表面を粗面とした場合には、先行技術 (特開平9-295363号公報) にも記載されるように親水性は発揮される。しかしながら、一旦浴用石鹼で表面を洗浄すると、水との接触角は 70°~80° になってしまう。一方、上記の酸化錫層 (SnO₂) の表面に酸化珪素膜 (SiO₂) を薄く形成すると、洗浄後の水との接触角は 10° 未満になる。これは、表面極性的に酸化錫層 (SnO₂) と酸化珪素膜 (SiO₂) とが対極にあり、浴用石鹼は陰イオン系なので、洗浄後に超親水性を呈すると考えられる。

【0006】前記酸化錫膜 (SnO₂) はルチル型の結晶構造を有することが好ましい。前記酸化錫膜 (SnO₂) をルチル型の結晶構造にすることにより、好適な表面凹凸形状を有する多結晶薄膜を形成することが可能である。また、酸化錫膜 (SnO₂) の表面平均粗さ (Ra) を 0.5~25nm とすることにより、この凹凸を最表面に転写することで、最表面の表面平均粗さ (Ra) を 0.5~25nm とすることが可能である。前記の表面平均粗さ (Ra) が 0.5nm より小さいと親水特性および性能の長期維持性の向上に効果的な凹凸を形成できず好ましくない。また、表面平均粗さ (Ra) が 25nm を超えると凹凸が大きすぎて透明性が失われたり、親水性能の長期安定性が低く好ましくない。

$$S m = - \sum_{i=1}^n S m i$$

式中 Sni : 凹凸の間隔 (mm)

n : 基準長さ内での凹凸の間隔の個数

【0012】また、前記酸化錫膜 (SnO₂) の厚さとしては 10~800nm が好ましく、酸化珪素膜 (SiO₂) 等のオーバーコート層の厚さとしては 0.1~100nm が好ましい。酸化錫膜の厚さがこれより小さいか或いは大きいと、所望の凹凸を得ることができない。即ち、酸化錫膜の厚さがこれより小さいと均一な被膜にならず、これより大きいと表面の凹凸間隔が大きくなってしまい好ましくない。

【0013】また、前記アルカリ遮断用の下地膜としては、一般に用いられる酸化珪素を主成分とする膜が好適である。また、必要に応じて P (リン)、B (ホウ素) 等の添加物を加えたり、酸化錫などとの複合酸化物としてもよい。尚、前記アルカリ遮断用の下地膜は、公知の方法で形成できる。例えば、ゾルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレー法、CVD法などが*

*【0007】また、前記凹凸の平均間隔 (Sm) は 4~300nm とすることが好ましく、凹凸の平均間隔 (Sm) が 4nm より小さくても 300nm より大きくても親水性能および防曇性能の長期安定性が低く好ましくない。この平均間隔 (Sm) は、更に好ましい範囲は 5~150nm である。この範囲で親水性能の長期安定性がより良好である。

【0008】ここで、前記表面平均粗さ (Ra) を表示する方法としては、JIS B0601 (1994) に定義されている算術平均粗さ (Ra) を用いる。算術平均粗さの値 (nm) は「平均線からの偏差の絶対値」と表現され、次式で与えられる。

【0009】

【数1】

$$R a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

式中 L : 基準長さ

【0010】また、凹凸の平均間隔 (Sm) についても、前記表面平均粗さ (Ra) と同様に JIS B0601 (1994) で定義される。すなわち、凹凸の平均間隔の値 (nm) は、「粗さ曲線が平均線と交差する交点から求めた山谷一周期の間隔の平均値」と表現され、次式で与えられる。

【0011】

【数2】

※例示できる。また、前記アルカリ遮断用の下地膜は、10nm以上300nm以下であることが好ましい。厚みが 10nm より薄いとアルカリ遮断効果が十分でなく、また 300nm より厚いと膜による干渉色が顕著に認められるようになり、ガラス板の光学特性を制御し難くなるので好ましくない。

【0014】また、前記基材としては酸化珪素 (SiO₂) を主成分とするガラス、タイル、セラミックスまたは金属板が適当であり、更に本発明に係る親水性部材としては、例えば、ミラーに応用することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基いて説明する。ここで、図1(a)及び(b)はそれぞれ本発明に係る親水性部材の拡大断面図である。

(a) に示す実施例にあっては、親水性部材は基材としてのガラス板1の表面に酸化錫 (SnO_2) 膜2を形成し、この酸化錫膜 (SnO_2) 2の表面にオーバーコート層として酸化珪素 (SiO_2) 膜3を形成している。

(b) に示す実施例にあっては、ガラス板1と酸化錫膜 (SnO_2) 2の間に、ガラス板1からNaなどのアルカリが浸出するのを防止する下地膜4を介在させている。なお、図1においてRaは表面平均粗さ、Smは凹凸の平均間隔を示す。

【0016】ガラス板1としては SiO_2 を主成分としたソーダガラスとし、酸化錫膜 (SnO_2) 2は、例えば、ゾルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレーコート法、CVD法、スパッタリング法等、従来公知の方法にて形成され、その厚みは10~800nmで、表面の表面平均粗さ (Ra) は0.5~25nmになっている。また、酸化錫膜 (SnO_2) 2はルチル型の結晶構造となっている。

【0017】一方、酸化珪素 (SiO_2) 膜3は、例えば、ゾルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレーコート法、CVD法、スパッタリング法等、従来公知の方法にて形成され、その厚みは0.1~100nmとされている。そして、酸化珪素 (SiO_2) 膜3は前記酸化錫膜 (SnO_2) 2の上に形成されるので、酸化錫膜 (SnO_2) 2の凹凸がそのまま転写され、酸化珪素 (SiO_2) 膜3の表面の表面平均粗さ (Ra) も0.5~25nmになっている。また、凹凸の平均間隔 (Sm) については、4~300nmの範囲にすることが適当である。平均間隔 (Sm) が4nmより小さくても300nmより大きくても親水性の長期安定性が低く好ましくない。

【0018】このように、表面に微細な凹凸を形成することで、親水性表面は更に親水性が向上する。即ち、表面に微細な凹凸を形成することで表面積がr倍になった場合には、平滑表面の時の水との接触角を θ 、凹凸を形成した時の水との接触角を θ' とすると、Wenzelの式から、 $\cos \theta' = r \cos \theta$ ($90^\circ > \theta > \theta'$) が成り立つ。但し、接触角 θ が90度から大きく外れる場合にはこの限りでない。例えば、平滑表面の時の水に対する接触角が30°の部材の表面に、凹凸を形成して表面積を1.1倍にすると、上式から、 $\cos \theta' = 1.1 \cos 30^\circ = 0.935$ となり、これから $\theta' = 17.7^\circ$ となる。同様に、表面積を1.15倍にすると、 θ' は5.2°になる。但し、 θ が小さい場合には必ずしもこの式は成り立たないが、傾向として凹凸を設けることによって θ' はより小さくなる。即ち、表面に微細な凹凸を形成することで、親水性表面は益々親水性になる。

【0019】一方、アルカリ遮断を目的とした下地膜4としては、酸化珪素を主成分とする薄膜や酸化珪素と酸化錫からなる複合酸化物膜、炭素を含む酸化珪素の膜、

或いは酸化錫を主成分とする膜と酸化珪素を主成分とする膜を積層した膜等を用いる。例えば、酸化珪素と酸化錫からなる複合酸化物膜や炭素を含む酸化珪素の膜は、その屈折率がガラス板1の屈折率と酸化錫膜2の屈折率の中間となり、より好ましい外観を得ることができる。即ち、中間の屈折率を有する下地膜とすることで、酸化錫膜の膜厚のばらつきから生じる干渉色変化 (色むら) を抑制するとともに反射色調の中性色化を図ることができる。

【0020】また、下地膜を例えば酸化錫を主成分とする膜と、酸化珪素を主成分とする膜との積層体とした場合には、その積層体の各々の厚みを調整することにより、積層体としての見かけの屈折率がガラス板1の屈折率と酸化錫膜2の屈折率の中間になるため、前記の中間の屈折率を有する下地膜と同じ効果を得ることができる。

【0021】尚、上記した構成の親水性部材にミラーに適用する場合には、ガラス板1の裏面またはガラス板1と下地膜4の間、或いは下地膜がない場合にはガラス板1と酸化錫膜 (SnO_2) 2の間の何れかに、例えば銀のような金属の薄膜を形成する。

【0022】次に、本発明の実施例および比較例における膜の形成方法について説明する。具体的には、実施例1のサンプルは上記成膜装置 (不図示) を用いてガラス板表面上に酸化錫膜、酸化珪素膜を順次形成することにより作製した。実施例2~4、6のサンプルは実施例1と同様の方法で、ガラス板表面上に酸化錫膜、酸化珪素膜を順次形成することにより作製した。実施例5のサンプルは、実施例1と同様の方法で、ガラス板表面上に酸化錫膜、酸化珪素膜、酸化錫膜、酸化珪素膜を順次形成することにより作製した。

【0023】比較例1のサンプルは、実施例1と同様の方法で、ガラス板表面上に酸化錫膜、酸化珪素膜を順次形成することにより作製した。比較例2のサンプルは、通常ガラス板表面を珪フ化水素酸主成分とする水溶液にガラス板を浸漬させてエッチング処理を施し、ガラス表面にシリカを主成分とする多孔質膜からなる微細凹凸を形成させることにより作製した。比較例4、5のサンプルは、実施例1と同様の方法でガラス板表面上に酸化錫膜を形成させることにより作製した。

【0024】次に、前記実施例および比較例のサンプルについて、平均表面粗さ (Ra) および凹凸の平均間隔 (Sm) を測定した。これらの値の測定は、原子間力顕微鏡 (AFM) や電子顕微鏡を用いて観察し、測定した断面曲線から計算した。

【0025】更に、サンプルを浴用石鹼で洗浄し、サンプル表面の水に対する濡れ性を確認するため、接触角の変化の測定を行った。水との接触角は、サンプル表面の洗浄直後、2時間経過後および200時間経過後に測定した。

【0026】以下の(表1)及び(表2)は本発明に係る親水性部材と比較例について、洗剤による洗浄後の水との接触角の変化を比較したものである。 * 【0027】

【表1】

*

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
平均表面粗さ(nm)		10.0	3.0	7.0	13.0	25.0	8.5
平均間隔(nm)		40	30	65	110	150	70
接 触 角 の 変 化 (°)	洗浄直後	3.0	5.0	4.0	5.0	10.0	4.0
	2時間後	4.0	10.0	6.0	6.0	12.0	6.0
	200時間後	10.0	25.0	15.0	13.0	16.0	14.0
下地膜組成		--	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SnO ₂ /SiO ₂	SiO ₂
下地膜厚(nm)		--	20	20	20	25/25	20
SnO ₂ 膜厚(nm)		350	20	250	600	800	300
オーナコート膜厚(nm)		20	20	50	20	50	50
備考							

【0028】

※ ※【表2】

		比較例*				
		1	2	3	4	5
平均表面粗さ(nm)		30.0	5.0	1.0	5.0	7.0
平均間隔(nm)		250	45	∞(無限大)	50	70
接 触 角 の 変 化 (°)	洗浄直後	57.0	14.0	18.0	70.0	78.0
	2時間後	65.0	18.0	20.0	70.0	79.0
	200時間後	68.0	32.0	41.0	73.0	80.0
下地膜組成		SnO ₂ /SiO ₂	---	---	---	---
下地膜厚(nm)		25/25	---	---	---	---
SnO ₂ 膜厚(nm)		1000	---	---	60	150
オーハート膜厚(nm)		---	---	---	---	---
備考		* 比較例2: エッチングにより表面に微細な凹凸を形成したガラス板 比較例3: 通常のガラス板 比較例4: 表面に酸化錫膜(SnO ₂)を施したガラス板 比較例5: 表面に酸化錫膜(SnO ₂)を施したガラス板				

【0029】(表1)から明らかなように、本発明に係る親水性部材は、洗浄直後から水との接触角が10°以下となり、且つ長期間に亘って親水性が持続することが分る。これに対し、(表2)から明らかなように、通常のガラス板(比較例3)は洗浄直後の水との接触角は10°前後であるが、時間の経過とともに徐々に接触角が大きくなる。これは表面の凹凸が小さく(Ra≒1nm)、親水持続性が確保されていないためと考えられる。また、エッチングにより表面に微細な凹凸を形成したガラス板(比較例2)も洗浄直後の水との接触角は10°前後であるが、時間の経過とともに徐々に接触角が大きくなる。これは、表面の凹凸に比べて凹凸の間隔が小さ過ぎるため耐久性が悪く、同時に親水維持性能も低下しているためと推定される。また、酸化錫(SnO₂)膜の厚さを本発明の範囲を超えて厚く形成した場合(比較例1)は、膜表面の凹凸の間隔が大きくなってしま

【0030】実施例6は、裏面に銀引きを施したガラス*50

*板の表面に実施例3と同一構成の膜を形成したミラーである。このミラー表面は、呼吸を吹きかけても全く曇りを生じず、また洗浄直後から水との接触角が10°以下となり、且つ長期に亘って親水性を維持している。従って、実施例6のミラーは親水性が高く、良好な親水維持性を有しているといえる。

【0031】

【発明の効果】以上に説明したように本発明の親水性部材の第1特徴構成によれば、水に対する接触角が小さくなり、より一層親水性の長期安定性が得られる。上記親水性部材の第2特徴構成によれば、上記第1特徴構成の作用効果を奏しながら、好適な表面凹凸形状を有する多結晶薄膜を形成することが可能になる。上記親水性部材の第3特徴構成によれば、上記第1特徴構成又は第2特徴構成の作用効果を奏しながら、最表面における親水性の作用を十分に発揮し得るようにして、しかも洗浄後の親水性の回復が極めて短時間のうちになされ、親水性の持続効果が高い。上記親水性部材の第4特徴構成によれば、上記第1～3の何れかの特徴構成において、夫々の作用効果を奏しながら、長期に亘って親水性能を維持することが可能である。上記親水性部材の第5特徴構成によれば、上記第1～4の何れかの特徴構成において、夫々の作用効果を奏しながら、所望の親水性膜を形成することが可能である。上記親水性部材の第6特徴構成によれば、上記第1～5の何れかの特徴構成において、夫々

の作用効果を奏しながら、所望の凹凸を得ることが可能である。上記親水性部材の第7特徴構成によれば、上記第1～6の何れかの特徴構成において、夫々の作用効果を奏しながら、下地膜の屈折率がガラス板の屈折率と酸化錫膜の屈折率の中間となるため、干渉色変化（色むら）を抑制するとともに反射色調の中性色化を図ることが可能である。上記親水性部材の第8特徴構成によれば、上記第1～7の何れかの特徴構成において、夫々の作用効果を奏しながら、積層体としての見かけの屈折率がガラス板の屈折率と酸化錫膜の屈折率の中間になるため、干渉色変化（色むら）を抑制するとともに反射色調の中性色化を図ることが可能である。上記親水性部材の第9特徴構成によれば、上記第1～8の何れかの特徴構成

成において、夫々の作用効果を奏しながら、ミラー、自動車用窓ガラス、建築用防曇防汚ガラス、眼鏡、レンズ、タイルまたは金属板等の用途に有効に適用することが可能である。上記親水性部材の第10特徴構成によれば、上記第1～9の何れかの特徴構成において、夫々の作用効果を奏しながら、自動車用ドアミラーやバスルーム用鏡等の用途に有効に適用することが可能である。

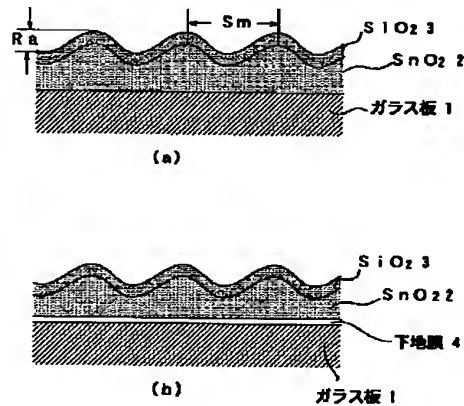
【図面の簡単な説明】

【図1】（a）及び（b）はそれぞれ本発明に係る親水性部材の拡大断面図。

【符号の説明】

1…ガラス板、2…酸化錫（ SnO_2 ）膜、3…酸化珪素（ SiO_2 ）膜、4…下地膜。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 一雄
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
(72)発明者 武田 宏二
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
(72)発明者 田中 啓介
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

(72)発明者 荻野 悦男
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
(72)発明者 森 健次
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
(72)発明者 平田 昌宏
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内